仙草之化學研究

(Chemical Studies on Mesona procumbens Hemsl.)

高 儀 卿

仙草 Mesona procumbens Hemsl 爲唇形科之宿根性草本植物，臺灣省遍地均有野生，華南各省亦有分佈，中國居民常於夏季以仙草液加於澱粉漿製成類似洋菜 (agar-agar) 而具黑色之凝漿 (Jelly) 以作清涼食品。

仙草中究有何特殊成分，能使澱粉漿凝固？如何將此成分抽出？其化學性質如何？其所含之色素可否脫去？則爲一有趣之問題。

仙草之成分及其性質尚未見有報告發表，筆者特就其成分之抽出、溶劑及其濃度之選擇，澱粉之適當用量，酒精溶解部分與不溶解部分之分離，酒精不溶解部分之化學分析，及仙草抽出液之脫色研究等方面作有系統之試驗，至其有效成分之化學構造，則有待更進一步之研究。

1 樣品之處理

試驗用之仙草，係民國35年4月3日購自板橋一鄉民家，此項仙草與一般民間所作凝漿食品者同，係經風乾之物，色暗褐，雜有泥砂，用時須先洗滌，晒乾後粉碎之，並經 0.5mm 之篩篩過，然後進行以下之分析。

2 初步試驗

取樣品5克，加適量之水，以水浴加熱浸煮一小時冷却後，依下法檢定之：—

a. pH 之測定　取上述之仙草液經過濾後，以 pH 測定器測定之，知 pH 數值爲7，由此可推知其中或不含有機酸，酸性鹽及酚 (Phenol) 等成分。

b. 單寧之檢定　以三氯化鐵溶液 (1N-$FeCl_3$) 加入試之，則呈青色反應，可斷定其中含有單寧。

c. 膠質，蛋白質及配糖體之檢定　加入中性醋酸鉛 (0.1N) 則有沈澱發生，證明有膠質物及蛋白質（此沈澱中可能有單寧及其他有機酸），將以上之沈澱過濾，其濾液再加鹽基性醋酸鉛亦發生沈澱物，證明其中或有配糖體。(glucosides)

3 普通分析

以下試驗用之材料，均係經前述處理後之樣品，玆將分析之結果，列表如下：

第一表

水分	粗灰分	粗脂肪	粗蛋白	粗纖維	可溶無氮物
%	%	%	%	%	%
13.38	9.17	1.77	10.50	37.44	27.44
無水物中 onsry basis	10.58	20.04	12.12	43.23	32.02

4 溶劑及濃度之選擇

A. 各溶劑對澱粉漿凝固作用之比較試驗 取NaOH，Na_2CO_3，K_2CO_3，CH_3COOH，HCl，H_2SO_4，NaCl，各製成1%之溶液，取200cc圓底燒瓶8只，各秤入5克仙草，將各溶劑分以100cc，加入瓶中，（其中一瓶係加100cc蒸溜水）附以冷凝器，在水浴上各迴流蒸煮二小時後，乘熱過濾，再取蒸發皿8只，各秤入澱粉1.2克，加水40cc，並以水浴加熱，至澱粉漿將近於透明，乃分別加前述仙草之各種抽出液1cc攪拌均勻後，放冷觀察其凝固情形，下表乃依其凝固之程度，以（十）（一）號表示者。

第二表

H_2O	NaOH	Na_2CO_3	K_2CO_3	CH_3COOH	HCl	H_2SO_4	NaCl
+	卌	卌	卌	−	−	−	−

b. 不同濃度之NaOH抽出液與澱粉漿凝固之關係 取NaOH製成下列各不同濃度之溶液，$\frac{N}{35}$ $\frac{N}{40}$ $\frac{N}{45}$ $\frac{N}{50}$ $\frac{N}{55}$ $\frac{N}{60}$ $\frac{N}{65}$ 各以100cc加入于放有5克仙草之圓底燒瓶中，經二小時迴流蒸煮後，過濾之，取其濾液，如前試其凝固作用。

第三表

$\frac{N}{35}$	$\frac{N}{40}$	$\frac{N}{45}$	$\frac{N}{50}$	$\frac{N}{55}$	$\frac{N}{60}$	$\frac{N}{65}$
卌	卌	卌	卄	+	+	+

c. 澱粉濃度對凝固之影響　將下表中所列各種濃度之澱粉液，在水浴上加熱至澱粉液略呈透明時，加入上述之仙草液1c.c.攪拌均勻後放冷以比較其凝固作用，其結果如下表：

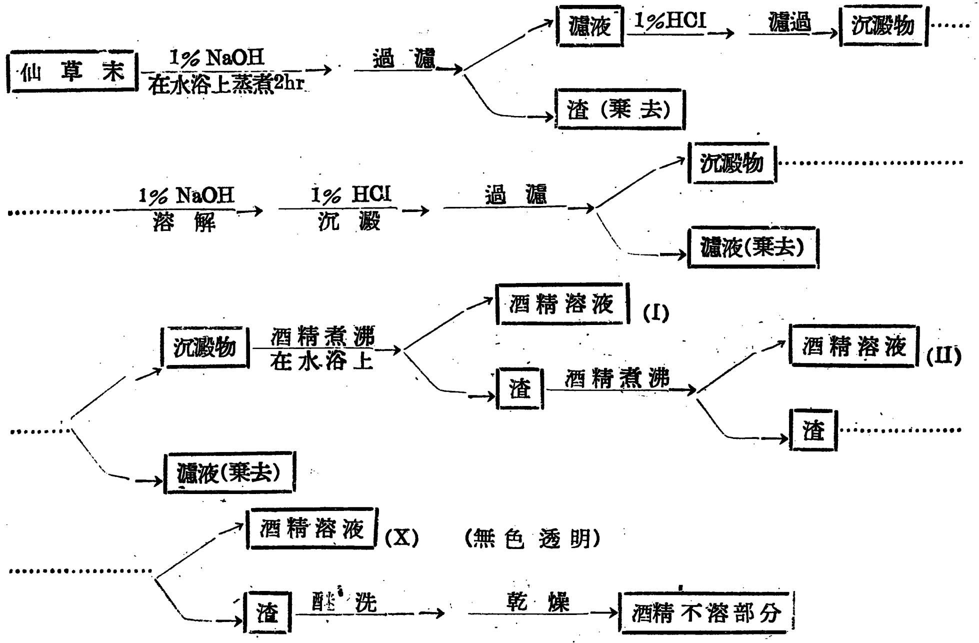
第四表

澱粉濃度	4 %	3 %	2 %	1.5 %	1 %	0.5 %	0.1 %
固化情形	卅	卅	卅	廿	廿	+	−

5　使澱粉凝漿化之有效成分

以仙草末及20倍仙草量之1% NaOH 放入圓底燒瓶，在水浴上附以冷凝器蒸煮二小時，濾取其抽出液，以1% HCl沉澱，濾過，將其渣以1% NaOH溶解，復以1% HCl使沈澱，如此經若干次處理，至上層澄清之液成爲無色透明爲止，乃將此沈澱物加入酒精，在水浴上加熱至沸，倒出其酒精液，復加同量之酒精如前煮沸，似此經若干次之處理，至所加之酒精不變色爲度，其渣以醚洗滌並乾燥之，將酒精液收集於一器以減壓蒸溜除去酒精，復以1%NaOH溶解，更以HCl使其沈澱，最後以醚洗滌並使乾燥，經此處理後則原物質分爲兩部，其一爲酒精不溶解部分，其二爲酒精溶解部分，玆將上述之分離程序圖示如下：

分離使澱粉凝物質之程序圖表



| 酒精溶液 | (I) + | 酒精溶液 | (II) +………+ | 酒精溶液 | (X)（無色透明）

減壓蒸溜 → | 酒精溶液部 |

6 酒精溶解部及不溶解部對澱粉之凝固試驗

爲欲確定仙草中對澱粉漿凝固作用之有効成分究存在於酒精之溶解部分，抑係在酒精之不溶解部分，乃作下述之定性試驗。

經以上分離所得之酒精溶解部分，及不溶解部分，均不溶於水，然均能溶解於稀鹽基液中，故特以2% NaOH 液使溶解，然後以此溶液試驗其對澱粉漿之凝固作用，由試驗之結果酒精之溶解部分幷不能使澱粉漿凝固，而酒精之不溶解部分乃能使澱粉漿凝固，是以知仙草使澱粉漿凝固之有効成分係存在於酒精不溶部分中。

7 酒精不溶部份中各成分之化學檢查

a. 組成分析　由以上所得之酒精不溶部分，推測其中含有 Lignin, tanin 及 pectin 等物故特就其水分，灰分， Mucic acid, 二氧化碳， Methoxylgroup 及 Furturol, 分析之，此中水分及灰分之定量係按普通方法， mucic acid 係製成結晶後秤其量，二氧化碳係用 Tollens, 及 Letevre 法(經Nanji之改良者)(1)Methoxylgroup 係採用 Zeisel 法(2) Furturol 係採用 A. O. A. C. 之方法(3)，今就分析之結果列表於次：

第　五　表

水分	灰分	Mucica cid	CO_2	Methoxylqyoup	Furturol
%	%	%	%	%	%
7.22	2.57	0.76	1.96	3.70	0.11
無水物中 ondrybasis	2.77	0.83	2.11	3.99	0.12

b. 鹼分解　取苛性鉀10cc (1+1) 放入蒸發皿在油浴上加熱，待油溫達 200°C 後，再將試料 2 克以少量分次加入，並時時攪拌，全部加畢後，復經40分鐘200°C–230°C之加熱，同時不斷攪拌，始以溫水溶解之，繼以鹽酸中和，使其略帶酸性，過濾，取其濾液加以同量之醚振盪，除去醚之不溶物，將醚溶液，蒸去醚後，所得之物有Pro pionic acid 及 Butyric acid 等中級脂肪酸之臭味，其水溶液能使 Fehlinq 氏液還元，加5 %之$CaCl_2$溶液，然後加醋酸使變爲酸性，

此時幷無沉澱發生，更以鹼液使變爲鹼性，亦不見有沉澱發生，如加 $FeCl_3$ 則變青色，倘再加 $NaCO_3$則變瑨赤色，故其中或含有 Protocatechuic acid 及 Brez tachein (4)

C 加水分解 取三角瓶秤入試料 1 克，加5%$H_2SO_4$300°cc在水浴上加熱，保持溫度90–95°C 每隔30分鐘，取其中5cc以 NaOH 中和，依Bertrand(5)氏法定粗糖量，觀察其加水分解時，糖類之生成量與時間之關係。

第　　六　　表

時 間	$KMnO_4$	Cu (mg)
0	.00	—
1:00	.20	1.9460
1:30	.20	1.9460
2:30	.25	2.4325
3:00	.25	2.4325
3:30	.30	2.9190
4:00	.40	3.8920
4:30	.40	3.8920
5:00	.35	3.4055
5:30	.40	3.8925
6:00	.45	4.3785
6:30	.45	4.3785

註：　(1cc. $KMnO_4$ = 9.73mgCu)

d. 糖類反應　秤取試料1o克加2.5% $H_2SO_4$1竔在水浴上加熱經10分鐘使加水分解，濾出其不溶物，其濾液以 Ba_2CO_3 中和，復放水浴上以減壓濃縮，然後依下法逐一試之。

1. Molisch–Udronsky's Reaction (6) 取以上製成之糖液 5cc. 放入試管中，加 15% 之 α–naphthol 酒精溶液1～2滴，濃硫酸（絕對不含硝酸者）1cc. 沿試管壁徐徐流入管底，則見兩液之接觸面呈青紫之環形，故可斷定其中含有醣類。

2. Furtural Reaction (7) 在單糖類之 Pentose, Methyl Pentose 及 Hexose 三者中如加以 12.5%HCl 以文火蒸溜後，所得之蒸溜液，浸以 Anilineacetate Paper 則試紙變赤，如爲 Methyl pentose 則試紙先呈黃色，更與鹽酸接觸又變爲赤色， Hexose 則先爲黃色，漸次變爲橙黃色。仙草之酒精不溶部分經加水分解之糖液，作以上試驗時亦可使 Aniline acetate 試紙變赤，故可證明其中含有 Pentose

3. Bial' s reactin (8) 取一克 Orcin 加以 25%HCl 500cc. ， 10%$FeCl_3$ 25 滴以此溶液4—5cc. 煮沸後，加糖液1cc. 維持溫度使不超過95°C，則呈青色，是爲具有 Pentose

之呈色反應。

4. (9) Seliwanoff's reaction lN-HCl 10cc) 取糖液 40—50cc. 加 Seliwanoff 氏液 (10gm Resorcin 加 IN-HCl 10cc.) 在水浴上加熱10分鐘，則有赤色呈現，故可推知其中含有 Ketose

5. (10) Osazon Reaction 取試料 (糖液) 1cc. 秤入 Phenylhydra zine hydrochloride 2克，結晶醋酸鈉 3 克，加水 20cc. ，在水浴上加熱一小時，則見有黃色針狀之結晶，其融點爲 195°C ，此成分物B與 Galactose 之 Osazone 相當。

8 蛋白質試驗

酒精不溶解部分爲褐色，不易作呈色反應試驗，故其蛋白質之檢定，除燐素係用呈色反應之定性試驗外，氮及硫均採用定量法以定其組成。

N— 以 Kjeldahl 氏法定量，其粗蛋白質爲15.73%。

S— 係用 Hoehnel-Glaser 法 (經 Neumann-Meinertz 氏改良者) 定其含硫之總量，得硫之含量爲0.185%。

P— 酒精不溶部之乾物，加硝酸使溶解，然後加 $(NH_4)_2\ M_0O_4$ 液並加溫，則見有黃色之沈澱，故知其中含有 (PO_4)。

9 脫色研究

仙草之鹼液抽出物，呈棕黑色，不甚美觀，且其色常使化學試驗引起混亂，故特進行脫色之研究。

a……氧化劑之脫色　經用$KMnO_4$，HNO_3，H_2O_2，及漂白粉製成不同之濃度，以不同之比例加入仙草之鹼抽出液，企圖使其脫色，均未見有脫色或減輕其色度之效果。

b……還元劑之脫色試驗經用數種還元劑 (如亞硫酸，重亞硫酸鈉，草酸) 如前法試驗以使其脫色，亦未能脫色。

c……活性炭脫色　加適當之活性炭於仙草之鹼抽出液，在水浴上加熱，時時振盪，經此處理後，亦未能脫色。

d……有色成分之分離　經以上之三試驗後，推測其所含之色素或係存在於所含有効成分本身之中，如 Lignin, tanin 均係含有色素者，於是進行 Ligin 及 tanin 之分離。

i Lignin 之抽出試驗　取仙草之鹼抽出液，以1% HCl 中和後，加鹽酸 Glycol 液

(HCl 與 $C_2H_6O_2$ 之比為 1:20) 在砂浴上加熱使溫度維持于 165°－175°C 5—8 分鐘後，過濾，取其濾液，加冷水，則 Lignin 沉澱，乃將沉降之物（包含 Lignin）濾去，如此所得之濾液，雖其色大部被脫去，然若以此液依前實驗之比例標準使與澱粉作用，則已不能有凝漿效果，故知其中之有效成分，或因高溫之作用而被破壞。

ii 單寧之抽出試驗　取仙草之鹼抽出液，如前法先使中和，另取皮粉以浸漬（1＋1），水洗後，再以鉻礬溶液 (Chromc Alum Solution ($Cr_2(So_4)_3 . K_2SO_4 . 24H_2O$) 30克，加水1竏加入皮粉浸漬一夜，然後將其過濾，並經多次洗滌，經此處理之皮粉，以適量加於上述之仙草液，放入振盪器中，經八小時之振盪，則見其色漸次淡薄，最後其色素大部脫去，以此脫色之仙草液如第4節所述之方法，再作澱粉漿之凝漿試驗，其所得之澱粉凝漿已近于無色透明，是以可知仙草液之色素， tannin 實為一主要因子。

10 摘　　要

仙草 Mesona Pracumbeno Hemsl. 產於華南各省及臺灣，其抽出液可與澱粉製成凝漿(jelly)作為便宜而通行之清凉食品。此物之化學性質尚少人研究：作者在此文中所作研究之目的有下述四點。

1. 仙草中對於造成澱粉凝漿之有效成分的抽出及分離。
2. 對於抽出分離部份之化學性質作初步檢查及分析。
3. 尋求對於一定量抽出液之澱粉適宜濃度。
4. 尋求抽出液之脫色劑及處理方法，冀能製成透明無色之凝漿（jelly）。

其實驗工作及實驗結果可摘要如下：

I. 在抽出試驗中曾應用各種酸液，鹽基液，及蒸溜水以為比較，僅有鹼性抽出液對於澱粉漿有顯著之凝漿反應。而其抽出液之濃度若以 NaOH 為標準時，則在 N/45 以上者，始能獲得較佳之結果，抽出時所用鹼液濃度在此以下者，凝漿皆不明顯。

II. 以一定量 NaOH 抽出液加于澱粉液作凝漿之試驗中，發見澱粉液之最適濃度為2%。澱粉液濃度增高時其凝漿之造成情形與前無異，惟所成凝漿之透明度反不如用2%澱粉漿液者。

III 鹼性抽出液可以 HCl 復行沉澱，此時可再以酒精抽出使分為兩部份，仙草中對於造成澱粉凝漿之有效成分乃存在于酒精不溶部分中。

IV 酒精不溶部份之化學分析及定性檢查之結果如下：

(甲) 與 HCl 煮沸後即有 CO_2 放出

(乙) 加硝酸後可得粘液酸。(Mucic acid)

(丙) 此部份中所含成分不具還元力，惟其水解產物顯示强度還元反應。

(丁) 其水解產物對於 Molish Udromskys 氏反應 Bial 氏反應，Seliwanoff 氏反應及 Osazone 造成試驗中均有正面反應，其所成 Osazone 之融點(195°)甚與 galactose 之 Osazone 接近。

(戊) 其鹼分解物具有 Protocatechuic 酸及 Breztacheine 之特臭

(己) 以 Kjedahl 法定量粗蛋白其所得百分率為 15.73。以上之試驗結果顯示此部份抽出物中極可能含多量之 Tannin, Poetin 及 Iignin 并含相當量之蛋白質。

V 抽出液之色素不能為活性炭及其他氧化或還元漂白劑所脫去或減輕。惟脫色試驗中可得一滿意之結果，即將抽出液與皮粉 (hide powder) 混合震動後其色度可大減，由此製成之凝漿亦近於無色透明，故此色素必與其中所含之 Tannin 深有關係。

本項研究實驗進行中，多蒙本系主任陳振鐸先生賜予方便助力，又承張拔正本夷之評閱指導，作者特於此誌謝。

11 參 攷 書 目

(1) Tellens and Lefever: Beriohte der Deutsohen Chemischen Gesellschaft, 40, 4513, 1907.

(2) Zeissel: Monaysch Chem. 6., 909, 1885.

(3) A. O. A. C: 3rd eddition. P. 370, 1937.

(4) 大野成雄： 熱帶農學會誌 P. 94. 1937.

(5) G. Bertrand, P. Thomas: Practioal Biologecal Chem. London. pp. 61-66, 1920.

(6) G. Klein: Handbuch der pflanzenanalyse 11, Sezille Analyse, I. Wein. P. 778. 1932.

(7) 宮道悅男： 植物成分研究法 p 338, 1943.

(8) A. W. Van der Haar: Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der Monosaccharide und Aldehydsauren. Berlin. P. 36, 1920.

(9) Th. Seliwanoff: Berichte der Deutschen Chemishen Gesellschaft. 20, 181, 1887.

(10) 宮道悅男： 植物成分研究法 p. 339, 1943.